

# 聚偏氟乙烯膜亲水改性的研究进展

湛含辉, 罗娟

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

**摘要:** 从膜基体亲水改性和膜表面亲水改性两个角度出发, 综述了目前对疏水性聚偏氟乙烯膜的亲水化改性方法。介绍了共混改性、共聚改性、表面化学改性和表面辐照接枝等方法的机理、优缺点和近年的研究进展, 指出共混改性中无机纳米粒子共混能够提高膜的亲水性和强度, 具有良好的发展前景。

**关键词:** 聚偏氟乙烯; 亲水化改性; 共混改性; 无机纳米粒子

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2011)03-0031-06

## Research Progress of Hydrophilic Modification of PVDF Membranes

Zhan Hanhui, Luo Juan

(College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** From the aspects of hydrophilic modification of membrane matrix and membrane surface, summarized the current hydrophilic modification methods of hydrophobic PVDF membrane and introduced the mechanism, advantages and disadvantages and progress in recent years of blending modification, copolymerization modification, surface chemical modification, radiation grafting modification and other methods. Presented that blend inorganic nanoparticles can improve the hydrophilicity and strength of the membrane and have good prospects for development.

**Keywords:** PVDF; hydrophilic modification; blending modification; inorganic nanoparticles

## 0 引言

膜技术被称为“21世纪的水处理技术”, 它被认为是20世纪到21世纪中期最有发展前景的技术之一。膜分离技术作为一种新型的分离技术, 既能对废水进行有效净化, 又能回收一些有用物质, 同时具有节能、无相变、设备简单、操作方便等特点, 因此在废水处理中得到了广泛应用, 并显示出广阔的发展前景<sup>[1-3]</sup>。

聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 以优良的化学稳定性、耐辐射性、抗污染性、耐热性

和易成膜等优点成为主要制备微/超滤膜的材料。但是聚偏氟乙烯膜的表面能极低, 为非极性, 膜的表面与水无氢键作用, 因此具有强疏水性<sup>[4-5]</sup>。强疏水性将会导致2个问题: 一是在膜分离过程中需要较大的驱动力。有实验表明, 由于水表面张力的作用, 平均孔径为0.2 μm的PVDF微滤膜, 在0.1 MPa压差下的水通量为0。二是比较容易产生吸附污染。疏水性物质, 如蛋白质、胶体粒子等, 可能会将膜孔堵塞, 引起膜污染, 使膜的使用寿命缩短, 从而制约了聚偏氟乙烯膜在水相分离体系中的应用。所以对PVDF膜进行亲水化改性具有重要的实际意义。

收稿日期: 2011-02-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20876037)

作者简介: 湛含辉(1961-), 男, 湖南汨罗人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事水处理技术及设备的研发,

E-mail: zhanhhh@263.net

通讯作者: 罗娟(1986-), 女, 湖南株洲人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为水处理膜材料,

E-mail: zluograce@163.net

对 PVDF 膜进行亲水化改性主要分为 2 类: 一是对制膜前的基体材料进行改性, 包括共混改性和共聚改性。此类方法是在膜材料中引入亲水性基团或者亲水性物质, 从根本上改变膜的亲水性。二是对成品膜的表面进行改性, 包括表面涂覆改性、表面化学改性、表面辐照接枝改性和表面等离子体改性。此类方法是在膜表面引入亲水性基团从而达到提高膜亲水性的目的<sup>[6-8]</sup>。

## 1 膜基体亲水改性

### 1.1 共混改性

共混改性是将亲水性物质与疏水性膜材料进行共混制备共混膜材料, 以改变 PVDF 性能, 提高膜的亲水性的一种工艺方法。由于 PVDF 是疏水性材料, 而与之共混的物质为亲水性材料, 因此二者的相容性是改性能否成功的关键<sup>[9]</sup>。与 PVDF 膜材料进行共混改性的材料包括有机物和无机纳米粒子等。

#### 1.1.1 有机物共混改性

目前, 可用于与疏水性膜材料进行共混改性的有机聚合物主要有: 聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethylmethacrylate, PMMA)、聚丙烯腈 (polyacrylonitrile, PAN)、醋酸纤维素 (cellulose acetate, CA)、聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 等<sup>[10-12]</sup>。有机物共混改性操作简便, 无需进行预处理且成本较低, 但是亲水性有机物和聚偏氟乙烯相容性不好, 成膜后容易脱落<sup>[7]</sup>。

Nunes 等人将聚甲基丙烯酸甲酯与聚偏氟乙烯共混制成微滤膜, 实验结果表明, PMMA 质量分数为 1% 时, 改性后膜的接触角从 80° 下降到 69°, 膜的水通量提高了 14 倍, 但截流率基本不变<sup>[10]</sup>。Ochoa 等人将 PVDF 与 PMMA 共混制备了超滤膜, 发现当 PMMA 的质量分数为 10% 时, 膜的水接触角由 84° 降到 70°, 膜的亲水性得到了提高<sup>[11]</sup>。李娜娜等人将 PVDF 与 PVA 共混制备了超滤膜, 发现随着 PVA 添加质量分数的增加, 共混膜的接触角明显减小; 当 PVA 的添加质量分数为 40% 时, 膜的接触角由 99° 下降到 70°, 膜的亲水性得到了改善<sup>[12]</sup>。

由两亲性聚合物与疏水性膜材料共混制备的改性膜, 其亲水性得到了提高, 目前已有很多相关报道<sup>[13-17]</sup>。两亲性聚合物既具有疏水链段又具有亲水链段, 疏水链段可以提高改性物质在膜中的稳定性; 亲水链段可以使膜的亲水性得到改善。Zhao Yonghong 等人比较了 3 种不同的两亲性共聚物加入聚偏氟乙烯中制备的超滤膜的性能, 发现 3 种不同的两亲性共

聚物在成膜过程中均会发生脱落溶解在凝胶浴中, 从而影响膜的亲水性和水通量<sup>[13]</sup>。方少明等人合成了一种新型的聚氨酯丙烯酸酯类大分子单体, 通过大单体法合成了两亲性聚合物, 并将其添加到疏水性材料 PVDF 中共混制膜, 测试结果表明, 膜的亲水性从 79° 降至 62°, 有效地改善了 PVDF 膜的亲水性和耐污染性<sup>[14]</sup>。王建宇等人合成两亲性嵌段共聚物 MPEG-b-PMMA (methoxypolyethylene glycols, MPEG, 端羟基聚乙二醇), 并将其与聚偏氟乙烯共混制备超滤膜, 测试结果表明, 膜的水接触角由 111.1° 下降到 91.7°, 表明膜的亲水性得到了提高<sup>[15]</sup>。赵永红等人采用对苯二甲酰氯为偶联剂, 将端羟基聚 MPEG 接枝到超支化聚酯 (hyperbranched polyethylene, HPE) 分子周围, 合成了两亲性超支化聚合物 HPE-g-MPEG, 并将其与 PVDF 共混, 制备了 PVDF 多孔膜。实验发现, 两亲性超支化聚合物在膜表面呈现富集现象, 膜的水接触角从 92° 下降到 40°<sup>[16]</sup>。钱艳玲等人合成了梳状两亲性聚醚硅氧烷 (acrocephalopoly-syndactyly, ACPS), 并将其加入聚偏氟乙烯中制备超滤膜, 测试结果表明, 膜的水接触角由 100° 下降到 61°, 膜的亲水性显著提高<sup>[17]</sup>。相关研究表明, 有机物共混改性操作简便、成本低, 但是亲水性有机物与聚偏氟乙烯相容性不好, 成膜后容易脱落<sup>[7,13]</sup>。

#### 1.1.2 无机物共混改性

根据目前国内外已有的相关报道, 可在共混改性 PVDF 中加入的无机纳米粒子有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[18-19]</sup>,  $\text{SiO}_2$ <sup>[20]</sup>,  $\text{TiO}_2$ <sup>[21-23]</sup> 等。加入无机纳米粒子能够提高膜的亲水性、降低膜污染, 同时, 纳米粒子还能提高膜的强度和韧性。但是纳米粒子比表面积较大, 很容易团聚在一起, 且无机纳米粒子在聚偏氟乙烯膜中不稳定<sup>[24-25]</sup>。

蔡报祥等人将经过阴离子表面活性剂改性的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  加入聚偏氟乙烯中制备超滤膜, 并测得共混膜的水接触角由 78° 下降到 42°, 膜的亲水性和强度均得到了提高<sup>[18]</sup>。Lu Yan 等人将纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  加入聚偏氟乙烯中制备超滤膜, 发现膜的水接触角由 83° 下降到 57°, 膜的亲水性和抗污染性显著提高<sup>[19]</sup>。张裕卿等人将改性好的纳米  $\text{SiO}_2$  加入到聚偏氟乙烯中制备超滤膜, 并测得膜的水接触角由 83° 下降到 41°, 膜的亲水性和抗污染性显著提高<sup>[20]</sup>。Oh Su Jin 等人将纳米  $\text{TiO}_2$  加入聚偏氟乙烯中制得超滤膜, 并测得膜的水接触角由 80° 下降到 60°, 说明纳米  $\text{TiO}_2$  的加入提高了膜的亲水性<sup>[21]</sup>。杨亚楠等人将经过阴离子表面活性剂改性的纳米  $\text{TiO}_2$  加入混合溶液, 经过超

声震荡分散后加入聚砷铸膜液中共混制备超滤膜,并测得膜的水接触角由 $72^\circ$ 下降到 $41^\circ$ ,膜的亲水性、抗污染性和强度都得到了提高<sup>[22]</sup>。吕慧等人将纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 分别加入PVDF中,分别制备了PVDF膜、PVDF/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜、PVDF/ $\text{TiO}_2$ 膜和PVDF/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 膜。这4种膜的水接触角分别为 $80^\circ$ 、 $56^\circ$ 、 $55^\circ$ 、 $50^\circ$ ,经过2种纳米颗粒改性的PVDF/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 膜的亲水性最好<sup>[23]</sup>。已有研究表明,无机纳米粒子共混改性能够提高膜的亲水性,降低膜污染;同时,纳米粒子还能够提高膜的强度和韧性,但无机纳米粒子在聚偏氟乙烯膜中不稳定,且纳米粒子存在团聚现象<sup>[24-25]</sup>。

### 1.2 共聚改性

共聚改性也称为膜材料化学处理改性,是通过化学方法来改善PVDF膜本体亲水性的一种方法。因为PVDF的化学稳定性强,直接加入亲水性基团物质或单体不容易发生反应,所以首先要对PVDF分子进行“活化”处理,然后在其分子链上引入亲水性基团或接枝亲水性单体,以提高膜的亲水性。

Hester等人通过原子转移自由基聚合方法,在PVDF分子上接枝了聚氧乙烯甲基丙烯酸酯(polyoxyethylene methacrylate, POEM),合成了PVDF-g-POEM,然后将其加入PVDF溶液中制膜,当加入质量分数为5%的PVDF-g-POEM时,膜表面POEM的质量分数达42%;当加入质量分数为10%的PVDF-g-POEM时,30 s后膜完全被水浸润,亲水性明显提高<sup>[26]</sup>。Bottino等人用质量分数为5%的NaOH甲醇溶液对PVDF进行处理,得到的产物为改性聚偏氟乙烯(modified polyvinylidene fluoride, PVDFM);然后用98%的硫酸浸泡PVDFM,引入极性亲水性基团,得到的产物为功能性改性聚偏氟乙烯(functionalized modified polyvinylidene fluoride, PVDFMF);再分别用PVDF, PVDFM, PVDFMF制成超滤膜,测得膜的接触角分别为 $72^\circ$ 、 $68^\circ$ 和 $57^\circ$ ,这表明膜的亲水性得到了提高<sup>[27]</sup>。Lei Ying等人用 $\text{O}_3$ 氧化溶解在N-甲基吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)中的PVDF,然后在 $60^\circ$ 油浴中引发丙烯酸(acrylic acid, AAc)接枝到氧化后的PVDF上,再通过相转化法制得丙烯酸-g-聚偏氟乙烯(acrylic acid-g-polyvinylidene fluoride, AAc-g-PVDF)微滤膜,实验表明,膜的接触角从 $82^\circ$ 下降到 $30^\circ$ ,表明其亲水性得到提高<sup>[28]</sup>。以上研究表明, PVDF化学稳定性强,“活化”处理较难,往往得到的“活性点”不多,因此改性效果不稳定。共聚改性一般需要经过多个小步骤,其工艺过程比较复杂<sup>[26-28]</sup>。

## 2 膜表面亲水改性

### 2.1 膜表面涂覆改性

膜表面涂覆改性是指采用亲水性物质,例如:涂料、表面活性剂、壳聚糖等,对成品膜进行涂覆或浸渍以提高膜的亲水性的工艺方法。

董声雄等人用非离子表面活性剂水溶液浸泡失水后的PVDF干膜。实验结果表明,经处理后, PVDF膜的水通量从 $88.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 提高到 $628.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,水通量恢复到原亲水膜的75%<sup>[29]</sup>。Somnuk等人通过实验发现,采用浸泡和表面径流同时改性的膜抗污染能力最强,膜的水接触角由 $115^\circ$ 下降到 $61.5^\circ$ ,这表明膜的亲水性得到提高<sup>[30]</sup>。以上研究表明,虽然膜表面涂覆改性操作简单,但是这类涂层容易脱落,膜的亲水性并不能长久保持,而且脱落的涂层物质会对膜造成污染<sup>[29-30]</sup>。

### 2.2 膜表面化学改性

膜表面化学改性是指通过化学方法在成品膜的表面引入亲水性基团,使膜表面从非极性转化为极性,以提高膜的表面能,从而改善膜的亲水性的一种工艺方法。周军等人采用Fenton试剂对PVDF膜进行氧化改性,改性后PVDF膜的水接触角由 $75^\circ$ 下降到 $58.5^\circ$ ,这表明膜的亲水性得到了改善,并且膜的亲水性较稳定<sup>[31]</sup>。Shoichet等人通过2步化学改性在PVDF膜表面引入了羧基,改性后膜表面的水接触角从 $86^\circ$ 降至 $75^\circ$ ,膜表面的亲水性得到了改善<sup>[32]</sup>。苗小郁等人发现聚偏氟乙烯C—F键能较高,膜表面化学改性较困难<sup>[8]</sup>。以上研究表明,膜表面化学改性能提高膜的亲水性,而且改性膜的亲水性稳定,但聚偏氟乙烯C—F键能较高,膜表面化学改性比较困难<sup>[8,31-32]</sup>。

### 2.3 膜表面辐照接枝改性

膜表面辐照接枝改性是通过高能辐射,如电子束、离子束、 $\gamma$ 射线等,使聚合物分子链产生自由基,然后再接枝亲水性单体以提高膜的亲水性的一种工艺方法。

李晓等人采用 $\gamma$ 射线辐照方法将丙烯酸(AAc)接枝到PVDF膜表面,实验发现,当丙烯酸单体的体积分数为40%时,膜的水接触角由 $83^\circ$ 下降到 $58^\circ$ ,亲水性得到改善<sup>[33]</sup>。左丹英等人将高能电子束辐照PVDF膜,然后将膜与丙烯酸和苯乙烯磺酸钠混合溶液进行接枝反应,得到亲水性膜;实验表明,当接枝率为3.8%时,膜的水接触角由 $80^\circ$ 下降到 $43^\circ$ ,亲水性得到改善,由于接枝率较高时膜孔被接枝链堵

塞,所以水通量随接枝率的增加呈现先增加后减少的趋势<sup>[34]</sup>。已有研究表明,经过膜表面辐照接枝改性后,改性膜的亲水性得到了提高,但当接枝率较高时,会引起膜孔堵塞,使膜通量下降<sup>[31-32]</sup>。

#### 2.4 膜表面等离子体改性

膜表面等离子体改性是在等离子状态下用非聚合性气体与膜表面作用形成活性自由基,再引入含氧或含氮的极性基团,以改善膜的亲水性的一种工艺方法。

Mariana 等人采用 Ar 等离子体对 PVDF 膜表面进行处理,实验发现,膜的接触角从 71° 下降到 35°,亲水性得到改善<sup>[35]</sup>。陆晓峰等人采用 Co-60 $\gamma$ 源辐照 PVDF 超滤膜,然后通过一系列反应最终形成磺化 PVDF 超滤膜,并测得膜的接触角从 67° 下降到 59°,这表明膜的亲水性得到提高<sup>[36]</sup>。唐广军等人发现,由于聚合物分子链的运动,经过等离子处理引入的极性基团会随时间的延长和温度的升高而转移到聚合物本体中,所以改性膜的亲水性不稳定<sup>[7]</sup>。以上研究表明,经过膜表面等离子体的改性,改性膜的亲水性得到了提高,但引入的极性基团会随时间的延长和温度的升高转移到膜本体中,因此低温等离子体改性效果不稳定<sup>[7,35-36]</sup>。

### 3 结语

基于 PVDF 的各种优良性能,在一段时间内它仍将是有机膜制备的主要材料。为了使其更广泛地应用于水相分离体系,对 PVDF 膜的亲水化进行改性具有重要意义。

1) 膜表面亲水改性包括膜表面涂覆改性,膜表面化学改性,膜表面辐照接枝改性,膜表面等离子体改性。膜表面亲水改性技术存在过程复杂,成本高,改性效果不稳定等缺点,不太适合于大规模的工业化应用。

2) 膜基体亲水改性包括共混改性和共聚改性。共混改性操作简便,无需预处理,成本低且改性彻底。由于 PVDF 具有良好的化学稳定性,所以共聚改性比较困难,且共聚改性一般伴随着多个小步骤,工艺过程较复杂。

3) 基体共混改性中添加无机纳米粒子,能够提高膜的亲水性和强度,具有良好的发展前景。但是无机纳米粒子存在团聚现象,且在聚偏氟乙烯中不稳定,因此在共混改性前需要对无机纳米粒子进行表面改性处理。

#### 参考文献:

- [1] 曹国凭,赵萍,李文洁.膜法水处理技术研究进展与发展趋势[J].水利科技与经济,2006,12(8):539-540. Cao Guoping, Zhao Ping, Li Wenjie. Study Progress and Development Trend in Water Treatment Technology of the Membrane Separation Technology[J]. Conservancy Science and Technology and Economy, 2006, 12(8): 539-540.
- [2] Leiknes TorOve. The Effect of Coupling Coagulation and Flocculation with Membrane Filtration in Water Treatment: A Review[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(1): 8-12.
- [3] 王晓莲,彭永臻,王宝贞.PAC-UF组合系统对水中污染物去除研究[J].哈尔滨工业大学学报,2005,37(12):1739-1742. Wang Xiaolian, Peng Yongzhen, Wang Baozhen. Pollutant Removal of Drinking Water with Combined System of PAC-UF[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2005, 37(12): 1739-1742.
- [4] 彭朝辉.现代膜技术及其在水处理应用中的研究进展[J].科技创新导报,2008(28):114. Peng Chao-hui. Research on Modern Membrane Technology and Its Application in Water Treatment[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2008(28): 114.
- [5] 徐德志,相波,邵建颖,等.膜技术在工业废水处理中的应用研究进展[J].工业水处理,2006,26(4):1-4. Xu Dezhi, Xiang Bo, Shao Jianying, et al. Application of Membrane Technology to the Industrial Wastewater Treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2006, 26(4): 1-4.
- [6] 魏丽超,刘振,周津.聚偏氟乙烯分离膜亲水改性的研究进展[J].化工新型材料,2008,36(10):7-9. Wei Lichao, Liu Zhen, Zhou Jin. Research Progress of Hydrophilic Modification of Poly(Vinylidene Fluoride) Separation Membranes[J]. New Chemical Materials, 2008, 36(10): 7-9.
- [7] 唐广军,孙本惠.聚偏氟乙烯膜的亲水性改性研究进展[J].化工进展,2004,23(5):480-485. Tang Guangjun, Sun Benhui. Advances on Hydrophilic Modification of Poly(Vinylidene Fluoride) Membranes[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2004, 23(5): 480-485.
- [8] 苗小郁,李建生,王连军,等.聚偏氟乙烯膜的亲水化改性研究进展[J].材料导报,2006,20(3):56-59. Miao Xiaoyu, Li Jiansheng, Wang Lianjun, et al. Review on Hydrophilic Modification of Poly(Vinylidene Fluoride) Membranes[J]. Materials Review, 2006, 20(3): 56-59.
- [9] 吕立盈,李东亮.聚偏氟乙烯膜的改性研究进展[J].化学研究,2007,18(1):103-107. Lv Liying, Li Dongliang. Research Progress on the

- Modification of Poly(Vinylidene Fluoride) Membrane[J]. Chemical Research, 2007, 18(1): 103-107.
- [10] Nunes S P, Peinemann K V. Ultrafiltration Membranes from PVDF/PMMA Blends[J]. Journal of Membrane Science, 1992, 73(1/2): 25-35.
- [11] Ochoa N A, Masuelli M, Marchese J. Effect of Hydrophilicity on Fouling of an Emulsified Oil Wastewater with PVDF/PMMA Membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2003, 226(1/2): 203-211.
- [12] 李娜娜, 肖长发, 安树林. PVDF/PVA 共混膜的研究[J]. 功能材料, 2007, 38(12): 1975-1980.
- Li Nana, Xiao Changfa, An Shulin. Preparation and Properties of PVDF/PVA Blend Membranes[J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38(12): 1975-1980.
- [13] Zhao Yonghong, Qian Yanling, Zhu Baoku, et al. Modification of Porous Poly(Vinylidene Fluoride) Membrane Using Amphiphilic Polymers with Different Structures in Phase Inversion Process[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 310(1/2): 567-576.
- [14] 方少明, 王明花, 张宏忠, 等. 两亲聚合物的合成及其在聚偏氟乙烯膜改性中的应用[J]. 膜科学与技术, 2007, 27(3): 25-29.
- Fang Shaoming, Wang Minghua, Zhang Hongzhong, et al. Synthesis of Amphiphilic Polymer and Its Application in Modification of Poly(Vinylidene Fluoride) Membranes[J]. Membrane Science and Technology, 2007, 27(3): 25-29.
- [15] 王建宇, 钱艳玲, 章帆, 等. 两亲性嵌段共聚物共混改性聚偏氟乙烯超滤膜的制备及性能研究[J]. 功能材料 2007, 38(增): 2757-2761.
- Wang Jianyu, Qian Yanling, Zhang Fan, et al. Preparation and Performance of Amphiphilic Block Copolymers Modified PVDF Ultra-Filtration Membranes[J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38(S1): 2757-2761.
- [16] 赵永红, 张梅, 朱宝库, 等. 两亲性超支化聚合物对 PVDF 膜的共混改性[J]. 膜科学与技术, 2008, 28(4): 71-76.
- Zhao Yonghong, Zhang Mei, Zhu Baoku, et al. Modification of PVDF Porous Membrane by Blending with Amphiphilic Hyperbranched Polymer[J]. Membrane Science and Technology, 2008, 28(4): 71-76.
- [17] 钱艳玲, 王建华, 朱宝库, 等. 两亲性梳状聚醚硅氧烷对相转化法聚偏氟乙烯多孔膜的共混改性作用研究[J]. 高分子学报, 2007(12): 1168-1175.
- Qian Yanling, Wang Jianhua, Zhu Baoku, et al. Modification Effects of Amphiphilic Comb-Like Polysiloxane Containing Polyether Side Chains on the PVDF Membranes Prepared Via Phase Inversion Process[J]. Acta Polymerica Sinica, 2007(12): 1168-1175.
- [18] 蔡报祥, 于水利, 卢艳. PVDF/纳米  $Al_2O_3$  共混超滤膜的制备及其性能[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007, 39(6): 879-882.
- Cai Baoxiang, Yu Shuili, Lu Yan, et al. Preparation and Characteristics of PVDF/Nano-Sized Alumina( $Al_2O_3$ ) Blend Ultrafiltration Membrane[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2007, 39(6): 879-882.
- [19] Lu Yan, Yu Shuili, Chai Baoxiang, et al. Effect of Nano-Sized  $Al_2O_3$ -Particle Addition on PVDF Ultrafiltration Membrane Performance[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 276(1/2): 162-167.
- [20] 张裕卿, 张红柳, 曲云. 填充纳米  $SiO_2$  对聚偏氟乙烯膜性能的影响[J]. 膜科学与技术, 2007, 27(6): 47-51.
- Zhang Yuqing, Zhang Hongliu, Qu Yun. Effects of Addition of Nano- $SiO_2$  Particles on Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Based Membrane Performance[J]. Membrane Science and Technology, 2007, 27(6): 47-51.
- [21] Oh Su Jin, Kim Nowon, Lee Yong Taek. Preparation and Characterization of PVDF/ $TiO_2$  Organic-Inorganic Composite Membranes for Fouling Resistance Improvement [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 345(1/2): 13-20.
- [22] 杨亚楠, 王鹏, 郑庆柱. 聚砜/纳米  $TiO_2$  有机-无机复合超滤膜的制备与表征[J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(5): 766-772.
- Yang Yanan, Wang Peng, Zheng Qingzhu. Preparation and Characterization of PSF/ $TiO_2$  Organo-Mineral Composite Ultrafiltration Membrane[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2007, 21(5): 766-772.
- [23] 吕慧, 班辉, 于水利, 等. 纳米颗粒对 PVDF 超滤膜性能影响的研究[J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2008, 24(1): 26-28.
- Lv Hui, Ban Hui, Yu Shuili, et al. Study on Effect of Nano-Sized Particles on PVDF Ultrafiltration Membrane Performance[J]. Journal of Harbin University of Commerce: Natural Sciences Edition, 2008, 24(1): 26-28.
- [24] 苏瑞彩, 李文芳, 彭继华, 等. 硅烷偶联剂 KH570 对纳米  $SiO_2$  的表面改性及其分散稳定性[J]. 化工进展, 2009, 28(9): 1596-1599.
- Su Ruicai, Li Wenfang, Peng Jihua, et al. Surface Modification of Nano-Sized  $SiO_2$  with Silane Coupling Agent and Its Dispersion[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2009, 28(9): 1596-1599.
- [25] 刘琪, 崔海信, 顾微, 等. 硅烷偶联剂 KH-570 对纳米二氧化硅的表面改性研究[J]. 纳米科技, 2009, 6(3): 15-18.
- Liu Qi, Cui Haixin, Gu Wei, et al. Surface Modification of Nano-Silica by Silane Coupling Agent KH-570[J].

- Nanoscience & Technology, 2009, 6 (3): 15-18.
- [26] Hester J F, Baneree P, Won Y Y, et al. ATRP of Amphiphilic Graft Copolymers Based on PVDF and Their Use as Membrane Additives[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(20): 7652-7661.
- [27] Bottino A, Capannelli G, Monticelli O, et al. Poly (Vinylidene Fluoride) with Improved Functionalization for Membrane Production[J]. *Journal Membrane Science*, 2000, 166(1): 23-29.
- [28] Lei Ying, Wang Peng, Kang E T, et al. Synthesis and Characterization of Poly(Acrylic Acid)-Graft-Poly (Vinylidene Fluoride) Copolymers and pH-Sensitive Membranes[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(3): 673-679.
- [29] 董声雄, 洪俊明. 聚偏氟乙烯超滤膜的制备及亲水改性[J]. *福州大学学报: 自然科学版*, 1998, 26(6): 119-122.
- Dong Shengxiong, Hong Junming. Preparation and Hydrophilization of Polyvinylidene Fluoride Ultrafiltration Membrane[J]. *Journal of Fuzhou University: Natural Sciences Edition*, 1998, 26(6): 119-122.
- [30] Somnuk Boributh, Ampai Chanachai, Ratana Jiratananon. Modification of PVDF Membrane by Chitosan Solution for Reducing Protein Fouling[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 342(1/2): 97-104.
- [31] 周 军, 刘 云, 张宏忠, 等. 聚偏氟乙烯膜的 Fenton 氧化改性研究[J]. *化工新型材料*, 2008, 36 (2): 30-32.
- Zhou Jun, Liu Yun, Zhang Hongzhong, et al. Research of Fenton-Treated Modification of Poly(Vinylidene Fluoride) Membrane[J]. *New Chemical Materials*, 2008, 36 (2): 30-32.
- [32] Shoichet Molly S, McCarthy Thomas J. Convenient Syntheses of Carboxylic Acid Functionalized Fluoropolymer Surfaces[J]. *Macromolecules*, 1991, 24 (5): 982-986.
- [33] 李 晓, 陆晓峰, 段 伟, 等. 射线辐照接枝丙烯酸改性 PVDF 超滤膜[J]. *膜科学与技术*, 2007, 27 (2): 49-52.
- Li Xiao, Lu Xiaofeng, Duan Wei, et al. Grafting Modification of PVDF Ultrafiltration Membrane via  $\gamma$ -Ray Irradiation Process[J]. *Membrane Science and Technology*, 2007, 27 (2): 49-52.
- [34] 左丹英, 刘 富, 朱宝库, 等. 聚偏氟乙烯微孔膜一步法亲水化改性研究[J]. *膜科学与技术*, 2006, 26 (3): 41-45.
- Zuo Danying, Liu Fu, Zhu Baoku, et al. Hydrophilic Modification of PVDF Microporous Membrane with High-Energy Irradiation via One-Step Method[J]. *Membrane Science and Technology*, 2006, 26 (3): 41-45.
- [35] Mariana D D, Carmina L P, Tatiana P. Surface Modifications of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) under Rf Ar Plasma[J]. *Polym Degradation and Stability*, 1998, 61 (1): 65-72.
- [36] 陆晓峰, 汪庚华, 梁国明, 等. 聚偏氟乙烯超滤膜的辐照接枝改性研究[J]. *膜科学与技术*, 1998, 18 (6): 54-57.
- Lu Xiaofeng, Wang Genghua, Liang Guoming, et al. Study on Modification of Polyvinylidene Fluoride Ultrafiltration Membranes by Co-60 Irradiation Grafting[J]. *Membrane Science and Technology*, 1998, 18 (6): 54-57.

(责任编辑: 邓光辉)